

POLISHING LIQUID FOR METAL AND METHOD FOR POLISHING

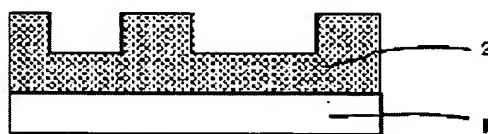
Patent number: JP2003068683
Publication date: 2003-03-07
Inventor: KAMIGATA YASUO; HANEHIRO MASANOBU; AMANOKURA HITOSHI;
ANZAI SO
Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- international: H01L21/304; B24B37/00; C09K3/14; H01L21/306; H01L21/3205
- european:
Application number: JP20010251684 20010822
Priority number(s): JP20010251684 20010822

Report a data error here

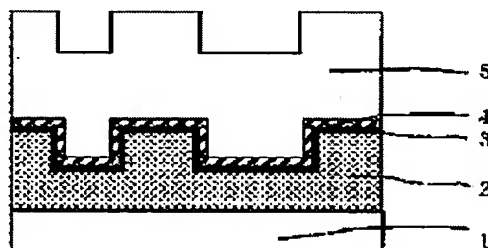
Abstract of JP2003068683

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polishing liquid capable of rapidly polishing and high planarization, without bringing about interface release of a low permittivity insulating material layer, in polishing a metal suitable for a multilayer wiring manufacturing step using the low permittivity insulating film and a copper wiring, and to provide a method for polishing. **SOLUTION:** The polishing liquid for the metal comprises a metal oxidizer, a metal oxide dissolving agent, anticorrosives, water soluble polymer, and metal laminated film interface release inhibitor. The method for polishing comprises the steps of supplying the polishing liquid for the metal to a polishing cloth on a polishing platen, bringing the liquid into contact with a surface to be polished of a substrate 1 of a semiconductor chip having a metal laminated film formed to have a low permittivity material layer 2 and a copper layer 5, and relatively moving the surface to be polished and the polishing surface to polish the surface of the substrate 1.

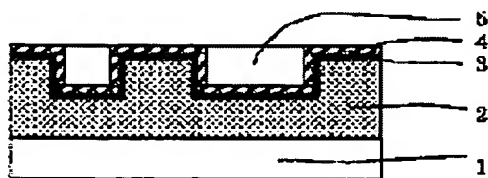
(a)



(b)



(c)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-68683

(P2003-68683A)

(43) 公開日 平成15年3月7日(2003.3.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 C 3 C 0 5 8
	6 2 1		6 2 1 D 5 F 0 3 3
	6 2 2		6 2 2 R 5 F 0 4 3
			6 2 2 X
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-251684(P2001-251684)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成13年8月22日(2001.8.22)	(72) 発明者	上方 康雄 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内
		(72) 発明者	羽廣 昌信 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内
		(72) 発明者	天野倉 仁 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎事業所内

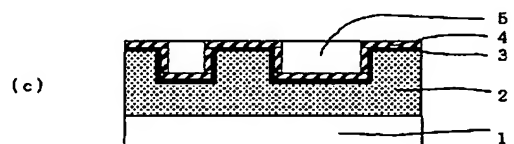
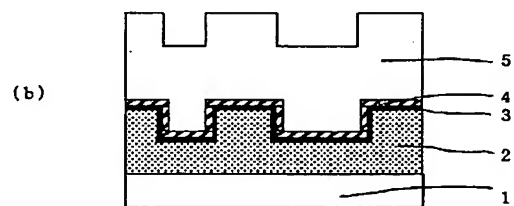
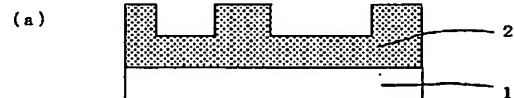
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属用研磨液及び研磨方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低誘電率絶縁膜と銅配線を用いた多層配線製造工程に適する金属用研磨において、低誘電率絶縁膜材料層の界面剥離を生じることなく高速研磨と高平坦化を可能にする研磨液及び研磨方法を提供する。

【解決手段】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含む金属用研磨液と、該金属溶研磨液を研磨定盤上の研磨布に供給し、低誘電率絶縁材料層2及び銅層5を備えてなる金属積層膜が形成された半導体チップである基板1の被研磨面と接触させ、被研磨面と研磨面を相対的に動かすことにより基板1の表面を研磨する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含む金属用研磨液。

【請求項2】 研磨圧力7 kPaにおける研磨速度が100 nm/min以下で、且つ研磨圧力14 kPaにおける研磨速度が400 nm/min以上である請求項1記載の金属用研磨液。

【請求項3】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含む金属用研磨液を研磨定盤上の研磨布に供給し、金属積層膜が形成された半導体チップである基板の被研磨面と接触させ、被研磨面と研磨布を相対的に動かすことにより、金属積層膜界面に働く応力を緩和させ且つ20 kPa未満の研磨圧力で平坦化しながら基板表面を研磨することを特徴とする研磨方法。

【請求項4】 金属積層膜が低誘電率材料層及び銅層又は銅合金層を備えてなる請求項3記載の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイスの配線形成工程の研磨に使用される金属用研磨液及び研磨方法に関する。特に、低誘電率絶縁膜と銅配線を用いた多層配線製造工程に適する金属用研磨液に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路（以下LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下CMPと記す）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号公報に開示されている。また、最近LSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号に開示されている。

【0003】銅合金等の金属CMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から20 kPaより高い圧力（以下研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0004】CMPに用いられる金属用研磨液は、一般

には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化剤によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌の第138巻11号（1991年発行）の3460～3464頁に開示されている。

【0005】CMPによる研磨速度を高める方法として酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解（以下エッチングと記す）させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであるためと解釈できる。酸化金属溶解剤の添加によりCMPによる研磨速度は向上するが、一方、凹部の金属膜表面の酸化層もエッチング（溶解）されて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまう。このため研磨後に埋め込まれた金属配線の表面中央部分が皿のように窪む現象（以下ディッシングと記す）が発生し平坦化効果が損なわれる。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。保護膜形成剤は金属膜表面の酸化層上に保護膜を形成し、酸化層の研磨液中への溶解を防止するものである。この保護膜は固体砥粒により容易に削り取ることが可能で、CMPによる研磨速度を低下させないことが望まれる。銅合金のディッシングや研磨中の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及び保護膜形成剤としてBTAを含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は、例えば特開平8-83780号に記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】LSIをより高性能化するためには、配線材料の低抵抗化に併せた絶縁材料の低誘電率化が有効であり、配線材料のアルミニウム合金から銅合金への変換に伴い、低誘電率絶縁材料の適用が検討されている。一般に従来の酸化シリコン絶縁膜（比誘電率4.1）に代わる低誘電率膜として種々の材料が検討されているが、炭素を添加した酸化シリコンやベンゼン環を有する有機高分子材料が有力となっている。またこれらの材料を多孔化し、さらに誘電率を下げる試みがなされている。しかし、これらの低誘電率材料は材料自身の強度が低く、他種積層膜材料との密着力が低いため、従来の金属用研磨液を使用し、通常CMP条件で研磨を行うと界面で膜剥離が生じ、製品歩留まりが著しく低下するという問題があった。そこで、このように材料

自身の強度が低く、他材料と密着力が低い低誘電率材料を使用した基体であっても、従来の酸化シリコンを用いた基体と同様に剥離の生じることなく研磨できる研磨液が求められていた。本発明は、低誘電率絶縁膜材料層の界面剥離を防止することを可能とする金属用研磨液及び研磨方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、次のものに関する。

(1) 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含む金属用研磨液。

(2) 研磨圧力7kPaにおける研磨速度が100nm/min以下で、且つ研磨圧力14kPaにおける研磨速度が400nm/min以上である(1)記載の金属用研磨液。

(3) 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含む金属用研磨液を研磨定盤上の研磨布に供給し、金属積層膜が形成された半導体チップである基板の被研磨面と接触させ、被研磨面と研磨布を相対的に動かすことにより、金属積層膜界面に働く応力を緩和させ且つ20kPa未満の研磨圧力で平坦化しながら基板表面を研磨することを特徴とする研磨方法。

(4) 金属積層膜が低誘電率材料層及び銅層又は銅合金層を備えてなる(3)記載の研磨方法。

【0008】上記CMP研磨液を用いて、低誘電率材料層及び銅層又は銅合金層を備えてなる金属積層膜の研磨を行うと、研磨液中の金属積層膜界面剥離防止剤の働きにより低誘電率材料層界面にかかる応力を緩和させることができる。さらに、この金属積層膜界面剥離防止剤を用いたことにより、別の効果として20kPa未満の研磨圧力でも実用性のある研磨速度と高平坦化効率の両立が可能となることが分かった。例えば、研磨圧力7kPaでは研磨速度が100nm/min以下と低く、研磨圧力14kPaでは研磨速度が400nm/min以上と高い特性を示す研磨液を用いると、印加される研磨圧力が高い凸部では研磨が進み、研磨圧力が低い凹部では研磨が抑制されるため、ディッシングを抑制した研磨を行うことが可能である。しかも研磨圧力が14kPaと低くてすむため、研磨膜と研磨布との摩擦力も低減される。よって、上記金属積層膜界面剥離防止剤の働きに加え、研磨圧力低減効果により、低誘電率材料層界面にかかる応力を著しく緩和させることができ、低誘電率絶縁膜材料層の界面剥離を生じることのない研磨が可能となる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の金属用研磨液は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含有する。

【0010】金属の酸化剤としては、過酸化水素(H₂O₂)、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないので、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

【0011】本発明で使用する酸化金属溶解剤は、水溶性のものが望ましい。以下の群から選ばれたものの水溶液が適している。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等、及びそれらの有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸等又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中ではギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が好適である。

【0012】防食剤は、以下の群から選ばれたものが好適である。ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2,3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾール、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールメチルルエステル、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールブチルエステル、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールオクチルエステル、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、[1,2,3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル][1,2,4-トリアゾリル-1-メチル][2-エチルヘキシル]アミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等が挙げられる。その中でもベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾールが、低いエッチング速度を得る上で好ましい。

【0013】水溶性高分子としては、以下の群から選ばれたものが好適である。アルギン酸、ペクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カドラン及びブルラン等の多糖類；グリシンアンモニウム塩及びグリシンナ

トリウム塩等のアミノ酸塩；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ（ α -スチレンカルボン酸）、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩；
10 ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられる。但し、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのアンモニウム塩が望ましい。基体がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でもベクチン酸、寒天、
20 ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニウム塩が好ましい。

【0014】金属積層膜界面剥離防止剤としては、以下の群から選ばれたものが好適である。1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール等の脂肪族アゾール；2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-(イソプロピル)イミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール等のイミダゾール；2-チオヒダントイン、1-(α -トリル)-ビスグアニド、1H-1, 2, 3-トリアゾロ[4, 5-b]ピリジン、1, 2, 4-トリアゾロ[1, 5-a]ピリミジン、3-メチル-5-ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、1, 3-ジフェニルグアニジン等のその他の含窒素化合物；2-メルカプトベンゾチアゾール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、4, 5-ジメチルチアゾール、2-アミノチアゾール等のチアゾール；ベンズイミダゾール-2-チオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール等のチオール；チオアセトアミド、チオベンズアミド等のチオアミド；エチレンチオ尿素、プロピレンチオ尿素等のチオ尿素；等が挙げられる。その中でも1H-1, 2, 3-トリアゾロ[4, 5-b]ピリジン、1, 3-ジフェニルグアニジン、3, 5-ジメチルピラゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、2-アミノチアゾールがより好ましい。

【0015】金属の酸化剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤及び水の総量100gに対して、0.003mol~0.7molとすることが好ましく、

0.03mol~0.5molとすることがより好ましく、0.2mol~0.3molとすることが特に好ましい。この配合量が0.003mol未満では、金属の酸化が不十分で研磨速度が低く、0.7molを超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0016】本発明における酸化金属溶解剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤及び水の総量100gに対して0~0.005molとすることが好ましく、0.00005mol~0.0025molとすることがより好ましく、0.0005mol~0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0017】防食剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤及び水の総量100gに対して0.0001mol~0.05molとすることが好ましく0.0003mol~0.005molとすることがより好ましく、0.0005mol~0.0035molとすることが特に好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.05molを超えると研磨速度が低くなってしまう傾向がある。

【0018】水溶性高分子の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤及び水の総量100gに対して0.001~0.3重量%とすることが好ましく0.003重量%~0.1重量%とすることがより好ましく0.01重量%~0.08重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、エッチング抑制において防食剤との併用効果が現れない傾向があり0.3重量%を超えると研磨速度が低下してしまう傾向がある。

【0019】水溶性高分子の重量平均分子量は500以上とすることが好ましく、1500以上とすることがより好ましく5000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下である。重量平均分子量が500未満では高い研磨速度が発現しない傾向にある。本発明では、水溶性高分子の重量平均分子量が500以上の重量平均分子量が異なる少なくとも2種以上を用いることが好ましい。同種の水溶性高分子であっても、異種の水溶性高分子であってもよい。

【0020】金属積層膜界面剥離防止剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤及び水の総量100gに対して0.0001mol~0.05molとすることが好ましく0.0003mol~0.005molとすることがより好ましく、0.0005mol~0.00

35 mol とすることが特に好ましい。この配合量が 0.0001 mol 未満では、20 kPa 以下の研磨圧力での研磨速度が低下する傾向があり、0.05 mol を超えると界面剥離防止効果がなくなってしまう傾向がある。

【0021】CMP研磨剤には、必要に応じてさらに砥粒を添加しても良い。砥粒としては、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒が挙げられる。

【0022】本発明においては、表面に凹部を有する低誘電率絶縁膜を形成した基板上に、Ta、Ti、W等の高融点金属膜またはそれらの窒化物膜、続いて銅或いは銅合金膜を形成・充填する。この基板を上記研磨液でCMPすると、基板の凸部の金属膜が選択的にCMPされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。

【0023】低誘電率材料は、膜強度が低く、層間密着力も低い。したがって、低誘電率材料を使用した基板のCMP研磨に当たっては、低誘電率絶縁膜材料層の界面剥離を防止するために低誘電率材料膜に印加される圧縮応力、せん断応力を低くすることが必要があり、そのためにもできる限り研磨圧力を低くすることが望ましい。

【0024】研磨速度については、研磨圧力が7 kPa以下の条件下では100 nm/min以下であり、7~20 kPaの範囲で研磨速度が急激に増大し400 nm/min以上となることが好ましい。このように研磨速度が研磨圧力依存性を有する研磨液を用いて凹凸のある金属表面を研磨する場合、研磨圧力が高くなる凸部では研磨速度が高くなり、研磨圧力が低くなる凹部では研磨速度が低くなるため、平坦化が促進され、配線のディッシングを抑制することができる。

【0025】基板としては、例えば図1(a)(b)に示す様に、半導体基板すなわち回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体Si基板1の上に、低誘電率絶縁材料層2、酸化珪素層3、バリアメタル層4を順に形成し、最後に銅層5が表面に形成された基板が使用できる。このような半導体基板上に形成された銅層5を上記研磨剤で研磨することによって、銅層5表面の凹凸を解消し、図1(c)の様に半導体基板全面に渡って平滑な面とする。具体的には、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含む金属用研磨液を研磨定盤上の研磨パッドに供給し、銅層5が形成された半導体チップである基板の被研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相対運動させて基板表面を研磨する。金属層の凹凸を解消しながら下層の金属層まで研磨することによって、埋め込んだ金属層のみを残す。この際、ストッパーとなるバリアメタル層との研磨速度比が大きければ、研磨のプロセスマ

ジンが大きくなる。また、研磨時に傷発生が少ないことも必要である。ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布(パッド)を貼り付けた(回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある)定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。

【0026】図2は本発明において使用するCMP装置例を示す概略図である。研磨定盤18の上に貼り付けられた研磨パッド17の上に、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含む金属用研磨液を供給し、半導体チップである基板13に形成された銅層14を被研磨面としてウエハホルダ11に貼り付け、銅層14を研磨パッドと接触させ、被研磨面と研磨パッドを相対運動、具体的にはウエハホルダ11と研磨定盤18を回転させてCMPすなわち基板の研磨を行う構造となっている。

【0027】研磨パッドとしては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨パッドには研磨剤が溜まる様な溝加工を施すことが好ましい。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は半導体が飛び出さない様に120 rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨パッドへの押しつけ圧力は、研磨速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには10~50 kPaであることが好ましい。研磨している間、研磨パッドには研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量には制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。

【0028】低誘電率絶縁膜にはプラズマCVD法で形成した炭素添加酸化シリコンや、スピンコート法で形成した水素添加あるいは炭素添加酸化シリコン、ベンゼン環を有するポリマなどが上げられる。これらの材料の硬度はプラズマCVD法で形成した酸化シリコンに比べて1桁以上硬度が低いことが知られている。また、これらの材料自体、酸化シリコンに比べて比誘電率が低いが、膜中に微細な空孔を導入し見かけの密度を低化させることによってさらに比誘電率を下げる事が可能である。一方、膜硬度は空孔の導入量に従い低化することが知られており、空孔の導入量に従い膜の強度は低化する。低誘電率絶縁材量の比誘電率は、絶縁特性の点で低ければ低いほど望ましい。比誘電率が4以下であることが好ましく、3以下であればより好ましい。また低誘電率絶縁膜と金属層との密着力を向上させるため、低誘電率層と金属層との間に酸化シリコン、窒化シリコン等の薄膜を挿入することも可能である。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

(研磨速度評価用基板の作製) 8インチシリコンウエハにプラズマCVD法で酸化シリコン膜を200 nm形成しスパッタ法でバリアメタルとしてタンタル膜を50

nm形成し、続いてメッキ膜のシード層としてスパッタ法で銅を100nm、メッキ法で銅を800nm形成し、絶縁膜上にタンタル、銅の2層膜をもつ研磨速度評価用基板を作製した。

（研磨特性評価用基板の作製）8インチシリコンウエハにスピコート法でSiLK（Dow Chemical製）を400nm形成し、プラズマCVD法で酸化珪素膜を100nm形成し、フォトリソグラフィ法で幅100μm、溝深さ500nmの凹部からなる埋め込み配線形成部分と幅100μmの凸部からなるスペース部を交互に形成したディッシング評価部を形成した。次にスパッタ法でバリアメタルとしてタンタル膜を50nm形成し、続いてメッキ膜のシード層としてスパッタ法で銅を100nm、メッキ法で銅を800nm形成し、凹凸を持つ絶縁膜上にタンタル、銅の2層膜をもつ研磨特性評価用の基板を作製した。

（研磨液の調整）マロン酸（試薬特級）0.1重量部に水70重量部を加えて溶解し、これにベンゾトリアゾール0.05重量部、アミノチアゾール0.1重量部、分子量5万のポリアクリル酸0.1重量部を加えた。最後に過酸化水素水（試薬特級、30重量%水溶液）30重量部を加えて得られたものを研磨液とした。

（研磨速度評価）上記研磨速度評価用基板と研磨液を使用し、研磨パッドに独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂を使用し、基体と支持基体との相対速度：36m/min、研磨液流量：300ml/minは一定とし、研磨圧力を7kPa、14kPa、21kPaの3条件で各々1分ずつ研磨を行い、研磨圧力と研磨速度の関係を評価した。ブランケット膜による研磨速度は7kPaで50nm/min、14kPaで500nm/min、21kPaで600nm/minであった。

（研磨特性評価）上記研磨特性評価用基板と研磨液を使用し、研磨パッドに独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂を用い、基体と支持基体との相対速度：36m/min、研磨液流量：300ml/min、研磨圧力を14kPaの条件で2分10秒研磨を行った。研磨時間は銅膜の残りを完全に除去するまで行った。CMP後の基体の目視および光学顕微鏡による表面観察および触針式段差計によるディッシングの評価を行った。目視及び光学顕微鏡により表面観察をその結果、膜の剥離は観察されず、銅残りがなく完全に研磨されていることが分かった。触針式段差計でディッシング及びエロージョンを測定したところ、ディッシングは100/100μmライン/スペース部で60nmであった。

【0030】比較例1

（評価用基板の作製）評価用基板については、研磨速度用、研磨特性用ともに実施例1と同様にして作製したものをを用いた。

（研磨液の調整）実施例1においてアミノチアゾールの量を0.1重量部→0とし、これに伴い水の量を70→

70.1重量部とすること以外は全て同一にして、研磨液を調整した。

（研磨速度評価）研磨圧力を21kPaで2分研磨した以外は実施例と同様にディッシング評価用の基板を研磨した。ブランケット膜による研磨速度は7kPaで45nm/min、14kPaで65nm/min、21kPaで550nm/minであった。

（研磨特性評価）上記研磨特性評価用基板と研磨液を使用し、研磨パッドに独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹脂を使用し、基体と支持基体との相対速度：36m/min、研磨液流量：300ml/min、研磨圧力を21kPaの条件で2分研磨を行った。研磨時間は銅膜の残りを完全に除去するまで行った。目視及び光学顕微鏡による表面観察の結果、ウエハ周辺部のSiLKと酸化ケイ素膜界面で剥離が生じていることが分かった。触針式段差計でディッシングを測定したところ、ディッシングは100/100μmライン/スペース部で70nmであった。

【0031】金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含むCMP研磨液を用いた実施例1に対して、金属積層膜界面剥離防止剤を含まない研磨液を用いた比較例1は、実用的な研磨速度を得るためには20kPaより大きい研磨圧力を要し、その結果、研磨により低誘電率絶縁膜材料層の界面剥離が生じる。

【0032】

【発明の効果】本発明により、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含む金属用研磨液を提供することができる。また、この研磨液を用いて、金属積層膜界面に働く応力を緩和させ且つ20kPa未満の研磨圧力で平坦化しながら基盤表面を研磨することにより、低誘電率絶縁膜材料層の界面剥離が生じることなく低研磨圧力で高速研磨し、高平坦化することが可能な基板の研磨方法を適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の基板表面の凹凸平坦化例を示す説明図である。

【図2】本発明を実施したCMP装置例を示す図である。

【符号の説明】

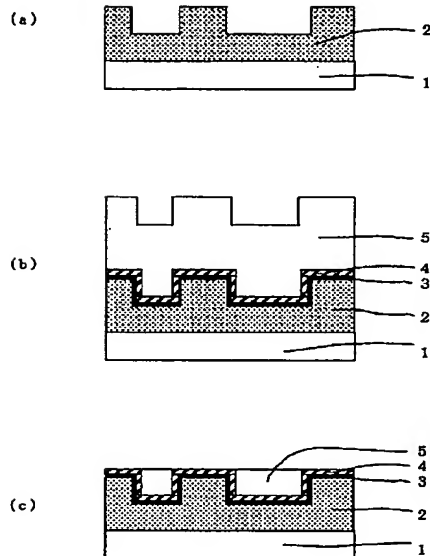
- | | |
|-----------------|--------------|
| 1. Si基板 | 2. 低誘電率絶縁材料層 |
| 3. 酸化珪素層 | 4. バリアメタル層 |
| 5. 銅層 | |
| 11. ウエハホルダ | 12. リテーナ |
| 13. 半導体チップである基板 | 14. 銅層 |
| 15. 研磨液供給機構 | 16. 金属用研磨液 |

17. 研磨パッド

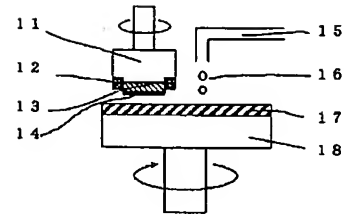
11

18. 研磨定盤

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 K 3/14
H 0 1 L 21/306
21/3205

識別記号

5 5 0

F I

C 0 9 K 3/14
H 0 1 L 21/88
21/306

ターマコード (参考)

5 5 0 Z
K
M

(72)発明者 安西 創

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内

F ターム (参考) 3C058 AA07 CB01 CB10 DA02 DA12 DA17

5F033 HH11 HH12 HH18 HH19 HH21
HH32 HH33 HH34 MM01 PP15
PP27 PP28 PP33 QQ09 QQ48
QQ50 RR01 RR04 RR06 RR21
RR29 SS15 SS21 WW00 WW05
XX01 XX24
5F043 AA27 BB18 DD16 FF07 GG10